

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> C11D 3/37, 3/00, C08G 63/668	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 99/09125  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. Februar 1999 (25.02.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04392  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Juli 1998 (15.07.98)   <b>(30) Prioritätsdaten:</b>            197 35 715.6      18. August 1997 (18.08.97)      DE   <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b>            RWA-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).   <b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KOCH, Herbert [DE/DE]; Pfarrer-Trockel-Püttken 14, D-46348 Raesfeld (DE).   <b>(74) Anwälte:</b> MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller, Schupfner &amp; Gauger, Postfach 17 53, D-21236 Buchholz (DE).         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BG, BY, CN, HU, JP, KR, LT, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).   <b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04392 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Juli 1998 (15.07.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 35 715.6      18. August 1997 (18.08.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> RWA-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KOCH, Herbert [DE/DE]; Pfarrer-Trockel-Püttken 14, D-46348 Raesfeld (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller, Schupfner & Gauger, Postfach 17 53, D-21236 Buchholz (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BG, BY, CN, HU, JP, KR, LT, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04392 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Juli 1998 (15.07.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 35 715.6      18. August 1997 (18.08.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> RWA-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KOCH, Herbert [DE/DE]; Pfarrer-Trockel-Püttken 14, D-46348 Raesfeld (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller, Schupfner & Gauger, Postfach 17 53, D-21236 Buchholz (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BG, BY, CN, HU, JP, KR, LT, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
<b>(54) Title:</b> AMPHIPHILE POLYMERS BASED ON POLYESTER WITH CONDENSED ACETAL GROUPS WHICH ARE LIQUID AT ROOM TEMPERATURE AND ARE USED IN DETERGENTS AND CLEANING AGENTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> AMPHIPHILE POLYMERE AUF BASIS VON POLYESTERN MIT EINKONDENSIERTEN ACETALISCHEN GRUPPEN, DIE BEI RAUMTEMPERATUR FLÜSSIG SIND, SOWIE IHR EINSATZ IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN  <b>(57) Abstract</b>  <p>The invention relates to novel liquid amphiphile polymers based on polyesters containing condensed acetal groups which are liquid at room temperature according to formula I (soil removing polymers). The invention further relates to the use of said polymers are in powder or liquid detergents and cleaning agents and to the use of said agents for washing and cleaning soiled surfaces and in textile processing.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Die Erfindung betrifft neue bei Raumtemperatur flüssige amphiphile Polymere auf Basis von Polyestern, die acetalische Gruppen einkondensiert enthalten und bei Raumtemperatur flüssig sind gemäß Formel (I) (Schmutzlösepolymeren) sowie deren Einsatz in pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und die Verwendung dieser Mittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen und bei der Textilverarbeitung.</p>				



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



**Amphiphile Polymere auf Basis von Polyestern mit einkondensierten acetalischen Gruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, sowie ihr Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln**

5 Gegenstand der Erfindung sind bei Raumtemperatur flüssige, amphiphile Polymere auf Basis von Polyestern mit einkondensierten acetalischen Gruppen gemäß Formel I (Schmutzlösepolymere), deren Einsatz in pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und die Verwendung dieser Mittel bei der Textilverarbeitung und zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen, insbesondere von harten Oberflächen und von Geweboberflächen.

10

Die Zusammenstellung von Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel ist eine komplexe Aufgabe, da die Formulierungen in der Lage sein müssen, Verschmutzungen der verschiedensten Art von verschmutzten Oberflächen wie z.B. Geweboberflächen zu entfernen. Besonders die schnelle und effiziente Entfernung von fettigen oder öligen Anschmutzungen ist im allgemeinen  
15 problematisch.

20

Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört nicht allein die Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern ganz besonders auch die Herstellung von bei gleichbleibendem Rohstoffeinsatz immer wirksameren Formulierungen, die trotzdem den Anforderungen an ihre biologische Abbaubarkeit genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

25

All diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Formulierungen mit neuen, nach Möglichkeit multifunktionellen Inhaltsstoffen.

30

Aus dem Stand der Technik sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die sog. "Soil-repellant"- bzw. "Soil-release"-Polymere enthalten. Diese Verbindungen bewirken unter anderem, daß sich abgelöste Schmutzstoffe nicht wieder auf dem Gewebe absetzen und somit zu einer Vergrauung führen.



DE-A-14 69 403 beschreibt ein Verfahren zur oberflächenverändernden Behandlung von aus Polyestern abgeleiteten Artikeln. Dabei sind die hergestellten Polyester aus Ethylenterephthalat-Einheiten (ET) aufgebaut mit  $ET : POET = 2 - 6 : 1$ , wobei Polyethylenglykole mit Molgewichten von 1000 - 4000 eingesetzt werden (POET = Polyoxyethylenterephthalat). Die Beschichtung der Faser erfolgt durch Wärmebehandlung mit dem Polyester bei Temperaturen von ca. 90 °C, wodurch das Gewebe eine dauerhafte Oberflächenbehandlung erfährt, die neben einer Wirkung als Schutzschicht auch eine statische Aufladung des Gewebes verhindert.

10 In US-A-4 427 557 und EP-A-0 066 944 werden anionisch modifizierte Polyester beschrieben, die neben Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten als weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure beinhalten. Die polymerisierten Polyethylenglykole (PEG) besitzen Molmassen von 200 - 1000 und ergeben nach ihrer Polymerisation mit Ethylenglykol (EG) und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2000 -  
15 10 000.

US-A-3 959 230 beansprucht ET/POET-Polyester mit  $ET : POET = 25 : 75 - 35 : 65$ , wobei niedermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten von 300 - 700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000 - 55 000 aufweisen.

20 Neben der Wirkung als Schmutzlösepolymer beansprucht EP-A-0 319 094 auch den Einsatz von ET/POET-Copolymeren als Textilhilfsmittel zur Behandlung von Wäsche im automatischen Wäschetrockner. Hierbei werden besonders die Vorteile der antistatischen Eigenschaften der mit Schmutzlösepolymer behandelten Wäsche herausgestellt.

25 Als kostengünstige Konfektionierung der Schmutzlösepolymeren d.h. als ein Verfahren zum Einbringen von Schmutzlösepolymeren in eine wäßrige Formulierung bzw. in die Waschflotte wird in US-A-4 740 326 ein "Coating" auf einen wasserunlöslichen Träger beschrieben. Als  
30 Pfropfungsgrundlage dienen verschiedene Fasersysteme wie z.B. Nylon bzw. eine sog. Reemay-Faser.



Als eine weitere Variation der o.g. Polyester wird das Einbringen von verzweigten monomeren Glykolbausteinen beansprucht, wie z.B. 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und 3-Methoxy-1,2-propylenglykolen (EP-A-0 241 985).

- 5 Die Performance der eingesetzten Schmutzlösepolymere (WO 92 06 152) kann in anionischen oder nichtionischen Tensidformulierungen besonders durch Zusatz von Tensiden auf Basis von Polyhydroxyfettsäureamiden (Glucamide) gesteigert werden.

- 10 Eine weitere Modifizierung der Polyester beinhaltet den Einbau von kationischen Komponenten auf Basis quaternärer Stickstoffverbindungen, die im Vergleich zu nichtionischen Polyestern noch wirkungsvoller sein sollen (US-A-4 956 447).

- 15 In EP-A-0 253 567 und EP-A-0 357 280 werden im besonderen auch endgruppenverschlossene Polyester (capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische Gruppen wie z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxylalkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Acyl als auch durch ionische Succinatgruppen verschlossen werden.

- 20 Die Aktivität eines Schmutzlösepolymeren in einer Flüssigwaschmittelformulierung sowie die Lagerstabilität der Formulierung läßt sich nach Aussagen von DE-A-34 11 941 durch Zusatz geringer Salzmengen verbessern.

- 25 Als eine weitere Form der Konfektionierung von Schmutzlösepolymeren beschreibt DE-A-33 24 258 das Lösen bzw. Dispergieren eines PET/POET-Polyesters mit PET : POET = 2 - 6 : 1 in einem flüssigen, nichtionischen Tensid und Versprühen dieser Mischung auf einen Builder (PET-Polyethylenterephthalat).

- 30 Durch die Lagerung der Schmutzlösepolymeren zusammen mit alkalischen Waschmittelkomponenten erfahren diese Aktivitätsverluste, die auf eine Hydrolyse der Esterbindungen zurückzuführen sind. Dem kann entgegengewirkt werden durch Zusammenschmelzen von PET/POET-Copoly-



meren mit Alkalimetallpolyacrylaten bei 70 bis 150 °C und anschließende Pulverisierung (US-A-4 571 303, US-A-4 569 772).

5 Als besonderer Vorteil wird in DE-A-37 27 727 bei der Herstellung von PET/POET-Copolymeren der Einsatz von PET herausgestellt, das aus Abfallflaschen gewonnen wurde.

10 DE-A-40 01 415 beansprucht die Darstellung und Verwendung eines Polyesters als vergrauungsinhibierender und schmutzablösender Zusatz zu pulverförmigen und flüssigen Waschmitteln. Die Polyester werden durch Kondensation von mindestens 2 Carboxylgruppen enthaltenden Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen erhalten. Zusätzlich werden noch alkoxylierte mehrwertige Alkohole eingesetzt, die durch Anlagerung von 5 - 80 mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) gewonnen werden. Die Produkte zeichnen sich durch eine verbesserte Wirksamkeit und eine bessere Verträglichkeit mit flüssigen und pulverförmigen Waschmittelformulierungen aus.

15

In der EP-A-0 523 956 wird eine Waschmittelformulierung beschrieben, die ein wasserlösliches bzw. wasserdispergierbares Copolymer beinhaltet, das ein UV-absorbierendes Monomer enthält. Die Herstellung dieses Schmutzlösepolymers erfolgt durch Polykondensation von DMT mit EG, PEG (Molgewicht 200 - 3 000) und Methyl-4-aminobenzoat (DMT = Dimethylterephthalat).

20

25 Merkmal der zur Zeit beanspruchten Schmutzlösepolymere ist ihre zu geringe Wasserlöslichkeit bzw. schlechte Dispergierbarkeit in Wasser. Dies bedingt, daß solche Substanzen nur zum Teil in die Waschflotte übergehen und somit schlechte Schmutzlöseeigenschaften aufweisen. Weiterhin zeichnen sich die bislang beanspruchten Schmutzlösepolymere durch ihre feste Konsistenz aus. Dies erfordert bei ihrem späteren Einsatz in einer Formulierung eine Konfektionierung, d.h. das im Reaktionsprozeß anfallende Schmutzlösepolymer muß gemahlen, granuliert oder auf einen Träger (z.B. Natriumsulfat) aufgesprüht werden. Zum Teil werden die Schmutzlösepolymere auch als wäßrige Dispersionen angeboten mit den Nachteilen eines geringen Aktivgehaltes, der  
30 Separation von Feststoffpartikeln während der Lagerung und dem Einbringen von Wasser beim Einsatz in einer Waschmittelformulierung.



Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe und Waschmitteladditive ohne die geschilderten nachteiligen Merkmale zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit amphiphilen Polyestern gemäß der Summenformel I. Gegenstand der Erfindung sind daher amphiphile Polyester gemäß der empirischen Summenformel I



10 in der

(CAP) Endgruppen repräsentiert, die das Polymer am Ende verschließen und

- a.) Sulfoaroylgruppen,
  - b.) Gruppen mit der Formel  $MO_3-S-(O)_u-(CH_2)_p-(RO)_w-$ , in der M für ein Metallion, insbesondere Alkali- (besonders bevorzugt wird das Natrium- oder Kaliumsalz) oder Erdalkaliumion, Ammonium- oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxyalkylrest und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine Zahl von 1 bis 100 stehen,
  - 15 c.) Poly(oxyethylen)monoalkylether-Gruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethyleneinheiten besteht,
  - d.) Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,
  - e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,
  - f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenoether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome
  - 25 enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkyleneinheiten besteht
  - g.) Mischungen davon,
- sind

und x für Werte von 0 bis 2,

30

(T) für eine Arylendicarbonylgruppe und z für eine Zahl von größer 0 bis 50,



- (I) für eine interne anionische Gruppe und q für eine Zahl von 0 bis 30,
- (D) für eine acetalische Gruppe und r für eine Zahl von größer 0 bis 80,
- 5 (P) für eine Polyolgruppe mit mindestens 3 Hydroxylgruppen und s für eine Zahl von 0 bis 80, wobei der Anteil des Polyols kleiner 30 mol% bezogen auf die Summe der Monomereinheiten ist,
- 10 (En) für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen, vorzugsweise Oxyethylengruppen, aufgebaut ist, wobei t eine Zahl von 0-25 bedeutet und die Alkylgruppen 2 bis 6 C-Atome enthalten,
- (A) für eine 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe, die aus 2 bis 24 C-Atomen aufgebaut ist, und y für eine Zahl von 0 bis 15,
- 15 (PG) für eine Oxypropylenoxy-Gruppe und v für eine Zahl von 0 bis 80
- steht,
- 20 und wobei die Oligo-/Polyester Molekulargewichte von 500 bis 100 000 besitzen.

Die Werte für x, z, q, r, s, t, y und v in der Summenformel I können auch beliebige gebrochene Zahlen innerhalb der angegebenen Grenzen annehmen.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz der Schmutzlösepolymeren in pulverförmigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und die Verwendung dieser Mittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen und bei der Textilverarbeitung.

- 30 In der empirischen Summenformel wird die dem Rest (T) = Arylendicarbonyl-Gruppe zugrundeliegende Estereinheit vorzugsweise aus Terephthalsäure-, Isophthalsäure- und Phthalsäuredialkylester ausgewählt, wobei natürlich auch Gemische dieser Komponenten möglich sind.



Grundsätzlich können auch aliphatische Diester als Monomerbausteine eingesetzt werden. Die unter der Gruppe (A)<sub>y</sub> = 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe zugrundeliegenden aliphatischen Diester sind vorzugsweise ausgewählt aus Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Fumarsäure-, Maleinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- und Sebacinsäuredialkylestern.

Die unter der Bezeichnung (I) in der Summenformel aufgeführten internen anionischen Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Sulfophthaloyl-, Sulfoisophthaloyl- (5-Sulfoisophthaloyl) und Sulfoterephthaloyl-Gruppen, die in Form ihrer Salze, insbesondere der Alkali- (bevorzugt Natrium-) oder Ammoniumsalze, eingesetzt werden. Im allgemeinen können hier auch aliphatische, anionische Monomere eingesetzt werden, die sich von sulfonierten aliphatischen Diestern wie z.B. Maleinsäure-, Adipinsäure-, Sebacinsäure etc. -diestern ableiten.

Den über Estergruppen gebundenen Endgruppen (CAP) können neben Sulfoaroyl- und Gruppen mit der Formel  $\text{MO}_3\text{-S-(O)}_u\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-(RO)}_w\text{-}$  auch Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen zugrunde liegen, sowie Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen. Endgruppen dieser Art sind z.B. in DE 44 17 686 beansprucht. Als typische Vertreter seien an dieser Stelle aufgezählt: Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atome tragen, wobei sämtliche Endgruppen in Form ihrer Alkylester in das Polymer eingeführt werden.

Als typische Vertreter von Hydroxyacyl- und Hydroxyaroyl-Endgruppen seien an dieser Stelle aufgezählt: Milchsäure, Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, o-, m- und p-Hydroxybenzoessäure. Die Hydroxymonocarbonsäuren können über ihre freie Hydroxylgruppe und/oder ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein.

Als weitere Endgruppen sind Poly(oxyalkylen)monoalkylether aufgeführt. Vorzugsweise werden hier ethoxylierte Alkohole mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 2 bis 200 Oxyethyleinheiten eingesetzt.



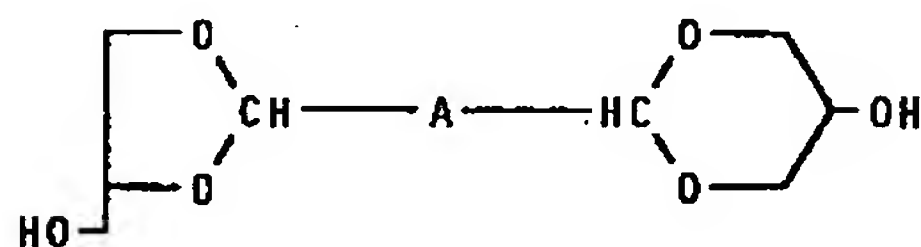
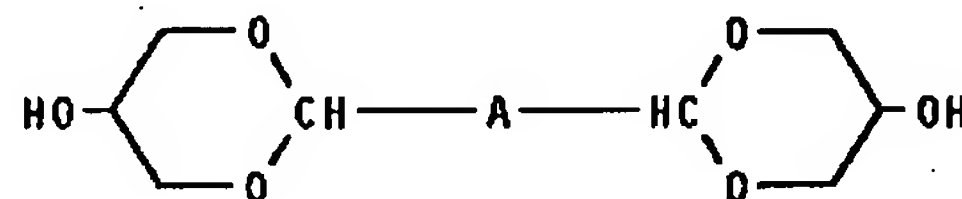
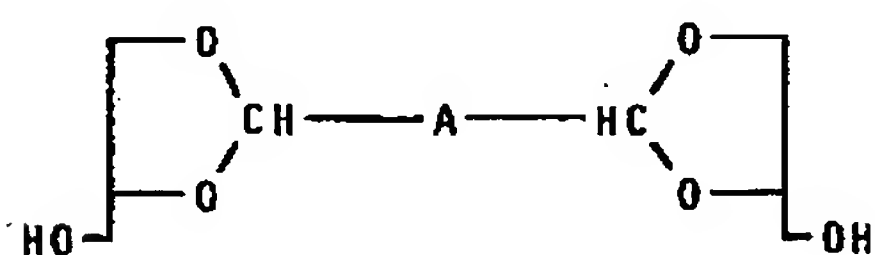
Weitere Endgruppen der erfindungsgemäßen Schmutzlösepolymere stellen Poly(oxyalkylen)monoalkylphenoether dar, die beispielsweise in DE 40 01 415 beansprucht werden.

Die unter der Bezeichnung (D) in der Summenformel aufgeführten acetalischen Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Umsetzungsprodukten von Formylestern oder Dialdehyden bzw. deren Acetalen mit (vorzugsweise 2 mol) Glycerin. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz des Umsetzungsproduktes von Tetraalkoxypropan mit 2 mol Glycerin. Es handelt sich hierbei um ein Mischprodukt verschiedener isomerer Dioxolane/Dioxane.

(siehe Strukturformeln I)

10

**Strukturformeln I:**



A = Alkyl, Aryl

15 Die Herstellung der bei der Synthese der erfindungsgemäßen Polymeren eingesetzten Acetalmonomeren erfolgt entsprechend dem Stand der Technik durch sauer katalysierte Acetalisierung und/oder Umacetalisierung der Aldehydkomponenten mit Glycerin.

20 Als Katalysatoren für die Acetalisierungs-/Umacetalisierungsreaktionen eignen sich Mineralsäuren wie z.B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder HClO<sub>4</sub> organische Carbon- und Sulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure,



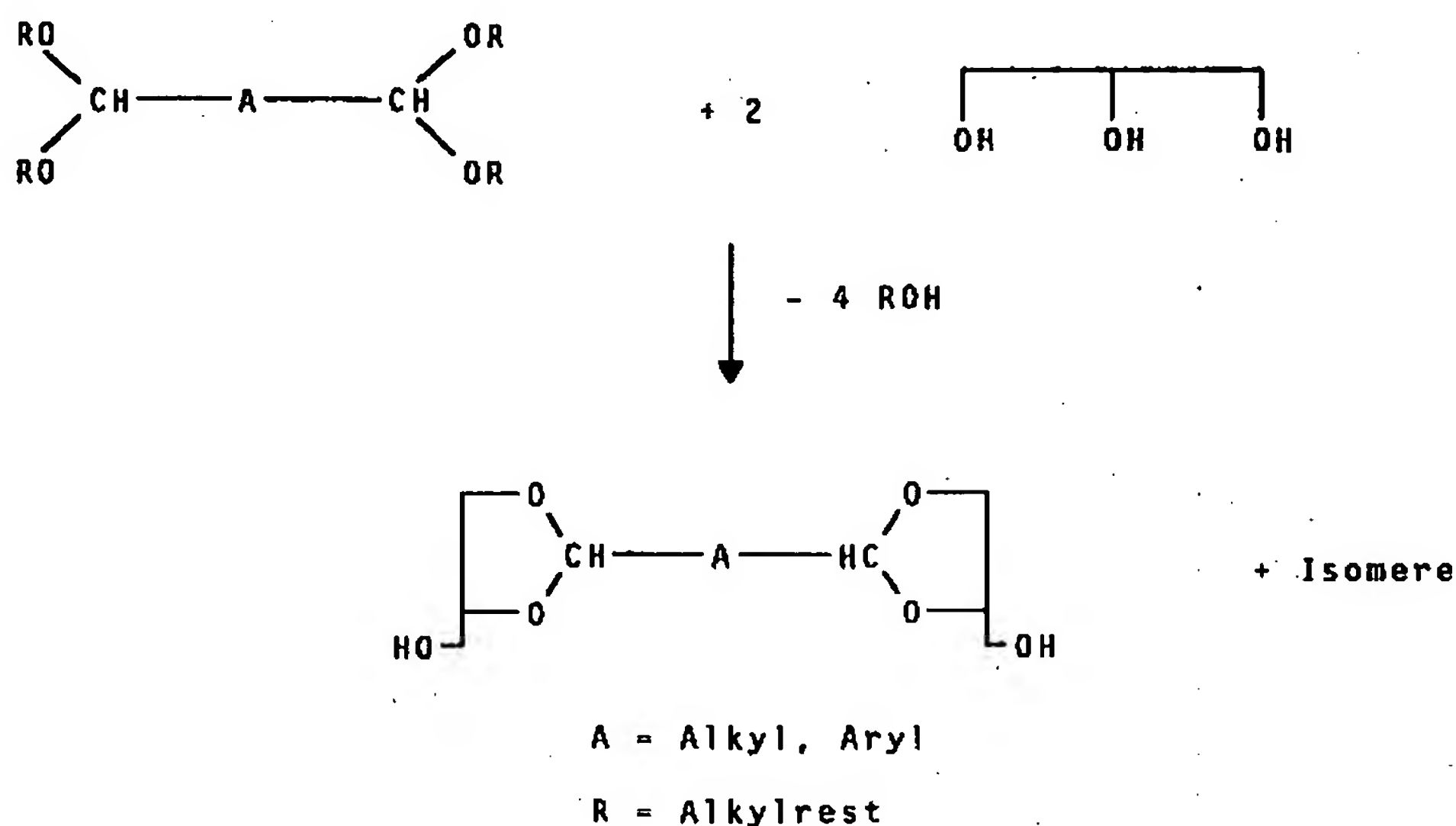
oder Lewissäuren wie z.B.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{TiCl}_4$ . Bei der schonenderen Umacetalisierung können auch saure Tonminerale wie z.B. Montmorillonit K 10 eingesetzt werden.

### Reaktionsgleichung:

5

10

15



Die unter der Bezeichnung (P) in der empirischen Summenformel aufgeführten Polyolgruppen mit mindestens 3 Hydroxylgruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus Mono-, Di- und Triglycerin, Trimethylolpropan, Sorbitol, Pentaerythrit und Erythrit. Besonders bevorzugt ist hierbei der Einsatz von Glycerin.

Die beanspruchten Schmutzlösepolymeren können durch konventionelle, bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Die Synthese dieser Polymere kann in Form einer direkten Umsetzung aller Monomerbausteine in einem Schritt erfolgen, so daß statistisch verteilte Polymere (sog. Randomstrukturen) erhalten werden. Eine andere Herstellweise ist eine Mehrschrittsynthese z.B. derart, daß eine Vorkondensation verschiedener Bausteine erfolgt.



Der bei der Umesterung gebildete Alkohol wird über eine Fraktionierkolonne und/oder einen Dephlegmator abgezogen. Grundsätzlich werden Temperaturen von ca. 80 bis 250 °C und Drücke von Normaldruck bis < 1 mbar eingestellt. Dabei können die gewonnenen Polymere auf unterschiedliche Molekulargewichte eingestellt werden. Diese liegen vorzugsweise zwischen 500 und 20 000.

Als Katalysatoren können sämtliche für Umesterungsreaktionen bekannten Katalysatoren eingesetzt werden wie z.B. Titanate, Gemische von Antimontrioxid und Calciumacetat, Stannane, Zinkacetat etc.. Titanate sind jedoch grundsätzlich zu bevorzugen, da die Umsetzungen mit diesen Katalysatoren schneller ablaufen und die gewonnenen Produkte eine bessere Farbqualität aufweisen.

Die gebildeten Poly-/Oligoester können partiell mit verschiedenen Endgruppen versehen sein. Partuell bedeutet in diesem Zusammenhang, daß der Einsatz dieser Endgruppen nicht stöchiometrisch erfolgen muß, so daß in dem gewonnenen Polymergemisch (Verteilung) nur ein Teil der Polymermoleküle mit Endgruppen versehen ist. Der partielle Einbau von Endgruppen wirkt sich dabei zum einen regulierend auf das Molekulargewicht aus, andererseits führt er zur Stabilisierung der gewonnenen Polymere.

Als vorteilhaft hinsichtlich der Performance der erhaltenen Polymere zeigt sich auch der Einsatz von Sulfoisophthalsäuredimethylester im Gemisch mit Dimethylterephthalat bei diesem Reaktionsschritt.

Je nach Wahl der Monomere [(interne anionische Gruppen (I) bzw. anionische Endgruppen (CAP)] erhält man sowohl anionische als auch nichtionische Schmutzlösepolymer.

Die zu verwendenden Schmutzlösepolymer sind dann besonders wirksam, wenn das Gewebe bereits vor einer Anschnitzung damit gewaschen oder imprägniert worden ist.

Allgemein zeigen die eingesetzten Schmutzlösepolymer, die Gegenstand der erfindungsgemäßen Formulierungen sind, aufgrund ihres ober- bzw. grenzflächenaktiven Charakters eine Primär-



waschwirkung, die im Zusammenhang mit unterschiedlichen Formulierungen zu einer erheblichen Steigerung der Waschleistung führen kann.

Die Einsatzmengen an Schmutzlösepolymer betragen 0,05 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung. Die amphiphilen Poly- bzw. Oligoester werden vorzugsweise in  
5 phosphatfreien und in phosphatreduzierten Waschmitteln verwendet.

Die erfindungsgemäßen Schmutzlösepolymere sind in Wasser löslich oder können darin dispergiert werden. Sie können in verschiedenen Formen bei der Herstellung von Waschmitteln  
10 eingesetzt werden. Aufgrund ihrer flüssigen Konsistenz können sie generell durch sämtliche Methoden in Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, die auch bei der Konfektionierung von flüssigen, nichtionischen Tensiden angewendet werden.

### Beispiele

15

#### Beispiel 1 (Umsetzungsprodukt von Tetramethoxypropan mit Glycerin)

In einem 500 ml Mehrhalskolben mit Glasrührer, Heizbad (Öl), Destillationsaufsatz, Füllkörperkolonne, Destillationsbrücke, Vakuumverteiler, Destillationskolben, Kühlfalle und Innenthermo-  
meter wurden insgesamt 164,2 g (1,0 mol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan der Hüls AG und 193,4  
20 g (2,1 mol) wasserfreies Glycerin vorgelegt. Nach Zugabe von 0,2 Gew.-% Toluolsulfonsäure wurde unter starkem Rühren die zweiphasige Reaktionsmischung bis auf Temperaturen von 90 bis 110 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war,  
25 wurde für 30 min Vakuum (20 mbar) angelegt, um die restliche Methanolmenge destillativ zu entfernen. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 91,0 % erhalten.

#### Beispiel 2

In einem 4 l Mehrhalskolben mit Glasrührer, Heizbad (Öl), Schutzgaseinleitung, Destillationsaufsatz, Füllkörperkolonne, Destillationsbrücke, Vakuumverteiler, Destillationskolben, Kühlfalle und  
30 Innenthermometer wurden insgesamt 960 g (2,2 mol) Polyethylenglykolmonomethylether



mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (Marlipal® 1/12 der Hüls AG), 13,2 g des Dioxan-/Dioxolanmonomers aus Beispiel 1, 583 g (3,0 mol) Dimethylterephthalat, 114 g (1,5 mol) 1,2-Propylenglykol, 221g (2,4 mol) Glycerin, 1,6 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

5

Die Reaktionsmischung wurde langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum (<1 mbar) angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt.

10

Das bei der Reaktion nicht umgesetzte Propylenglykol bzw. Glycerin wurde dabei als Destillat aufgefangen.

Nachdem das Produkt eine Hydroxylzahl von ca. 100 mg KOH/ g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen.

15

### Beispiel 3

20

In Analogie zu Beispiel 2 wurden insgesamt 205 g (2,7 mol) Polyethylenglykol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 440 g/mol (Marlipal® 1/12 der Hüls AG), 583 g (3,0 mol) Dimethylterephthalat, 251g (3,3 mol) 1,2-Propylenglykol, 10 g des Dioxan-/Dioxolanmonomers aus Beispiel 1, 1,6 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

25

Die Reaktionsmischung wurde wiederum langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

30

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum (<1 mbar) angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt.



Das bei der Reaktion nicht umgesetzte 1,2-Propylenglykol wurde dabei als Destillat aufgefangen.

Nachdem das Produkt eine Hydroxylzahl von ca. 50 mg KOH/ g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen.

5

#### **Beispiel 4**

In Analogie zu Beispiel 2 wurden insgesamt 680 g (1,7 mol) Polyethylenglykol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 400 g/mol (Lipoxol® 400 der Hüls AG), 168 g (0,5 mol) Polyethylenglykolmonomethylether mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 335 g/mol (Marlipal® 1/7 der Hüls AG), 583 g (3 mol) Dimethylterephthalat, 152 g (2 mol) 1,2-Propylenglykol, 175 g (1,9 mol) Glycerin, 15 g des Dioxan-/Dioxolanmonomers aus Beispiel 1, 1,6 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (Ionol® von Shell) sowie 1 ml Tetraisopropylorthotitanat unter Schutzgas vorgelegt.

15 Die Reaktionsmischung wurde wiederum langsam bis auf Temperaturen von 150 bis 220 °C aufgeheizt und das gebildete Methanol aufgefangen.

Nachdem der größte Teil der theoretisch zu erwartenden Methanolmenge aufgefangen war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, die Kolonne ausgebaut, Vakuum (<1 mbar) angelegt und die Mischung wieder bis auf maximal 230 °C aufgeheizt.

20 Das bei der Reaktion nicht umgesetzte 1,2-Propylenglykol und Glycerin wurde dabei als Destillat aufgefangen.

Nachdem das Produkt eine Hydroxylzahl von ca. 80 mg KOH/ g Substanz erreicht hatte, wurde die Reaktion abgebrochen.

25



**Patentansprüche:**

1. Amphiphile Polymere,

dadurch gekennzeichnet,

5 daß die amphiphilen Polymere durch die empirische Summenformel (I)

gekennzeichnet sind,



10

in der

(CAP) Endgruppen repräsentiert, die das Polymer am Ende verschließen und

a.) Sulfoaroylgruppen,

15

b.) Gruppen mit der Formel  $MO_3-S-(O)_u-(CH_2)_p-(RO)_w-$ , in der M für ein Metallion, Ammoniumion oder substituiertes Ammoniumion und R für Ethylen oder Mischungen von Ethylen und Propylen, u für 0 oder 1, p für 0 oder 1 und w für eine Zahl von 1 bis 100 stehen,

c.) Poly(oxyethylen)monoalkylether-Gruppen, in denen die Alkylgruppe 1 bis 24 C-Atome enthält und die Polyoxyethylengruppe aus 2 bis 200 Oxyethyleneinheiten besteht,

20

d.) Acyl- und Aroylgruppen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen,

e.) Hydroxyacyl- und Hydroxyaroylgruppen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen,

f.) Poly(oxyalkylen)monoalkylphenoether, in denen die Alkylgruppe 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und die Polyoxyalkylengruppe aus 0 bis 80 Oxyalkyleneinheiten besteht

25

g.) Mischungen davon,

sind

und x für Werte von 0 bis 2,

30

(T) für eine Arylendicarbonylgruppe und z für eine Zahl von größer 0 bis 50,



(I) für eine interne anionische Gruppe und q für eine Zahl von 0 bis 30,

(D) für eine acetalische Gruppe und r für eine Zahl von größer 0 bis 80,

5 (P) für eine Polyolgruppe mit mindestens 3 Hydroxylgruppen und s für eine Zahl von 0 bis 80, wobei der Anteil des Polyols kleiner 30 mol% bezogen auf die Summe der Monomereinheiten ist,

10 (En) für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei t eine Zahl von 0-25 bedeutet und die Alkylgruppen 2 bis 6 C-Atome enthalten, und

(A) für eine 1,n-Alkylendicarbonyl-Gruppe, die aus 2 bis 24 C-Atomen aufgebaut ist, und y für eine Zahl von 0 bis 15,

15

(PG) für eine Oxypropylenoxy-Gruppe und v für eine Zahl von 0 bis 80

steht

20 und wobei die Oligo-/Polyester Molekulargewichte von 500 bis 100 000 besitzen.

2. Amphiphile Polymere nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymere Molekulargewichte von 500 bis 20 000 besitzen.

25

3. Amphiphile Polymere nach einem der Ansprüche 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß (T) für eine Terephthalatgruppe steht.

30

4. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,



daß (En) für eine Poly(oxyethylen)oxy-Gruppe steht.

5. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,

5      daß (I) das Natriumsalz der 5-Sulfoisophthaloyl-Gruppe bedeutet.

6. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,

daß (P) für eine Glycingruppe steht.

10

7. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,

daß die acetalische Gruppe (D) aus dem Umsetzungsprodukt eines Dialdehyds mit  
2 mol Glycerin besteht.

15

8. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,

daß die acetalische Gruppe (D) das Umsetzungsprodukt aus einem  
Tetraalkoxypropan mit 2 mol Glycerin darstellt.

20

9. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,

daß die acetalische Gruppe (D) aus dem Umsetzungsprodukt eines Formylesters  
mit Glycerin besteht.

25

10. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

daß  $y \geq 0$  ist.

30

11. Amphiphile Polymere nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,



daß q, x, und y 0 sind.

12. Verwendung der amphiphilen Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 in Waschmittelformulierungen.

5

13. Verwendung der amphiphilen Polymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 in Formulierungen bei der Textilverarbeitung.

10

14. Verwendung der die amphiphilen Polymere enthaltenen Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Waschen und Reinigen harter Oberflächen.
15. Verwendung der die amphiphilen Polymere enthaltenen Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zum Waschen und Reinigen von Gewebeoberflächen.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 98/04392

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/37 C11D3/00 C08G63/668

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 159 978 A (LAGASSE ALAIN ET AL) 3 July 1979 see example 1 see column 5, line 27 see column 9 see column 10 ---	1, 3, 10-13, 15
X	US 3 424 726 A (BLUMENFELD GEORG ET AL) 28 January 1969 see example 1 see column 2, line 5 - line 20 see column 2, line 65 - line 66 ---	1, 3, 10, 11
X	GB 1 516 850 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 5 July 1978 see example 1 ---	1, 3, 10, 11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 1998

Date of mailing of the international search report

11/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No  
PCT/EP 98/04392

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 09369 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG ; KOCH HERBERT (DE); RUBACK WULF (DE)) 13 March 1997 see claims 1-12	1-15



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No

PCT/EP 98/04392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4159978 A	03-07-1979	FR 2317315 A	04-02-1977
		AT 351262 B	10-07-1979
		AT 507976 A	15-12-1978
		AT 371854 B	10-08-1983
		AT 827278 A	15-12-1982
		BE 844006 A	10-01-1977
		BR 7604493 A	02-08-1977
		CA 1070888 A	29-01-1980
		CH 598292 A	28-04-1978
		DD 128389 A	16-11-1977
		DD 131476 A	28-06-1978
		DE 2630935 A	03-02-1977
		DK 312576 A, B,	11-01-1977
		FI 762008 A	11-01-1977
		GB 1512318 A	01-06-1978
		JP 56127699 A	06-10-1981
		JP 57202397 A	11-12-1982
		JP 52010398 A	26-01-1977
		LU 75344 A	22-07-1977
		NL 7607636 A, C	12-01-1977
		SE 430255 B	31-10-1983
		SE 7606305 A	11-01-1977
		SE 433754 B	12-06-1984
		SE 8303277 A	09-06-1983
		US 4107056 A	15-08-1978
		ZA 7604077 A	29-06-1977
US 3424726 A	28-01-1969	BE 678464 A	01-09-1966
		CH 453698 A	
		DE 1570343 A	02-01-1970
		GB 1093204 A	
		NL 6514222 A	28-09-1966
GB 1516850 A	05-07-1978	DE 2448954 A	22-04-1976
		BE 834508 A	02-02-1976
		FR 2288178 A	14-05-1976
		JP 51064100 A	03-06-1976
		NL 7512109 A	21-04-1976
		US 4004878 A	25-01-1977



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9709369 A	13-03-1997	DE 19620093 A	06-03-1997
		EP 0847412 A	17-06-1998
		PL 325281 A	20-07-1998



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04392

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D3/37 C11D3/00 C08G63/668

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 159 978 A (LAGASSE ALAIN ET AL) 3. Juli 1979 siehe Beispiel 1 siehe Spalte 5, Zeile 27 siehe Spalte 9 siehe Spalte 10 ---	1, 3, 10-13, 15
X	US 3 424 726 A (BLUMENFELD GEORG ET AL) 28. Januar 1969 siehe Beispiel 1 siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 20 siehe Spalte 2, Zeile 65 - Zeile 66 ---	1, 3, 10, 11
X	GB 1 516 850 A (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 5. Juli 1978 siehe Beispiel 1 ---	1, 3, 10, 11
	---	---



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 1998

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

11/11/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04392

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97 09369 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG ; KOCH HERBERT (DE); RUBACK WULF (DE)) 13. März 1997 siehe Ansprüche 1-12 -----</p>	1-15



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Joneses Aktenzeichen

PCT/EP 98/04392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4159978 A	03-07-1979	FR 2317315 A	04-02-1977
		AT 351262 B	10-07-1979
		AT 507976 A	15-12-1978
		AT 371854 B	10-08-1983
		AT 827278 A	15-12-1982
		BE 844006 A	10-01-1977
		BR 7604493 A	02-08-1977
		CA 1070888 A	29-01-1980
		CH 598292 A	28-04-1978
		DD 128389 A	16-11-1977
		DD 131476 A	28-06-1978
		DE 2630935 A	03-02-1977
		DK 312576 A, B,	11-01-1977
		FI 762008 A	11-01-1977
		GB 1512318 A	01-06-1978
		JP 56127699 A	06-10-1981
		JP 57202397 A	11-12-1982
		JP 52010398 A	26-01-1977
		LU 75344 A	22-07-1977
		NL 7607636 A, C	12-01-1977
		SE 430255 B	31-10-1983
		SE 7606305 A	11-01-1977
		SE 433754 B	12-06-1984
		SE 8303277 A	09-06-1983
		US 4107056 A	15-08-1978
		ZA 7604077 A	29-06-1977
US 3424726 A	28-01-1969	BE 678464 A	01-09-1966
		CH 453698 A	
		DE 1570343 A	02-01-1970
		GB 1093204 A	
		NL 6514222 A	28-09-1966
GB 1516850 A	05-07-1978	DE 2448954 A	22-04-1976
		BE 834508 A	02-02-1976
		FR 2288178 A	14-05-1976
		JP 51064100 A	03-06-1976
		NL 7512109 A	21-04-1976
		US 4004878 A	25-01-1977



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9709369 A	13-03-1997	DE 19620093 A	06-03-1997
		EP 0847412 A	17-06-1998
		PL 325281 A	20-07-1998